

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JPO872 U.S. PTO
10/032542
01/02/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

3-12-02

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 3月28日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-092180

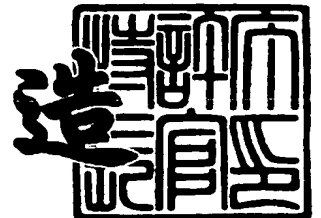
出 願 人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2001年10月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3092163

【書類名】 特許願

【整理番号】 2926420202

【提出日】 平成13年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 遠藤 政孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077931

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100094134

【弁理士】

【氏名又は名称】 小山 廣毅

【選任した代理人】

【識別番号】 100110939

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100110940

【弁理士】

【氏名又は名称】 嶋田 高久

【選任した代理人】

【識別番号】 100113262

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 祐二

【選任した代理人】

【識別番号】 100115059

【弁理士】

【氏名又は名称】 今江 克実

【選任した代理人】

【識別番号】 100115510

【弁理士】

【氏名又は名称】 手島 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100115691

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤田 篤史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014409

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006010

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリマーの側鎖に結合する密着性基として、ラクトン基を含む一方、水酸基及びカルボン酸基のいずれをも含まないベースポリマーと、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有する化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して、1 nm 帯～30 nm 帯の波長を有する極紫外線を照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光された前記レジスト膜を現像して、前記レジスト膜の未露光部からなるレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 前記ラクトン基は、 γ -ブチロラクトン基、 δ -ブチロラクトン基、メバロニックラクトン基又はアダマンチルラクトン基であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 3】 前記化学増幅型レジスト材料は、前記極紫外線が照射されたときに酸を発生しない芳香族化合物を有していることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】 ベースポリマーと、光が照射されると酸を発生する酸発生剤と、光が照射されたときに酸を発生しない芳香族化合物とを有する化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して、1 nm 帯～30 nm 帯の波長を有する極紫外線をマスクを介して照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光された前記レジスト膜を現像して、前記レジスト膜の未露光部からなるレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 5】 前記芳香族化合物は、スチレン、アニリン、メトキシベンゼン、メトキシスチレン、メチルスチレン、ヒドロキシベンゼン又はヒドロキシスチレンであることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載のパターン形成方法。

【請求項 6】 前記ベースポリマーには、芳香族が含まれていないことを特徴とする請求項 4 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】 前記極紫外線の波長は 1 3 n m 帯であることを特徴とする請求項 1 又は 4 に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜に、1 n m 帯～3 0 n m 帯の波長を有する極紫外線をマスクを介して照射して、レジスト膜の未露光部からなるレジストパターンを形成するパターン形成方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

半導体集積回路装置のプロセスにおいては、半導体集積回路の大集積化及びダウンサイジング化に伴って、リソグラフィ技術の開発を促進することが望まれている。

【 0 0 0 3 】

リソグラフィ技術に用いる露光光としては、現在のところ、水銀ランプ、K r F エキシマレーザ（波長：2 4 8 n m 帯）又は A r F エキシマレーザ（1 9 3 n m 帯）等が用いられているが、0 . 1 μ m 以下の世代、特に 0 . 0 5 μ m 以下の世代においては、A r F エキシマレーザよりも波長が短い極紫外線（波長：1 n m 帯～3 0 n m 帯）を用いることが検討されている。

【 0 0 0 4 】

ところで、露光光として極紫外線を用いるリソグラフィ技術には、高解像度性及び高感度性を有する化学増幅型レジスト材料が好ましい。

【 0 0 0 5 】

そこで、極紫外線を用いるリソグラフィ技術においては、波長が極紫外線に近い A r F エキシマレーザに適した化学増幅型レジスト材料を用いることが検討されている。

【 0 0 0 6 】

以下、ArFエキシマレーザに適した化学増幅型レジスト材料を用いて行なうパターン形成方法について、図3(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0007】

まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0008】

ポリ((2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート)-(メチルメタクリレート)-(メタクリル酸))(但し、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート:メチルメタクリレート:メタクリル酸=70mol%:20mol%:10mol%)(ベースポリマー) …… 2 g
トリフェニルスルフォニウムトリフレート(酸発生剤) …… 0.4 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) …… 20 g

【0009】

次に、図3(a)に示すように、半導体基板1の上に、前記の組成を有する化学増幅型レジストを塗布して、0.2 μmの厚さを有するレジスト膜2を形成する。

【0010】

次に、図3(b)に示すように、レジスト膜2に対して、所望のマスクパターンを有する反射型マスク(不図示)を用いて極紫外線(波長:13 nm帯)4を照射して、パターン露光を行なった後、図3(c)に示すように、パターン露光されたレジスト膜2に対して、100℃の温度下で60秒間ホットプレートによる加熱(PEB)を行なう。

【0011】

このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては、酸発生剤から発生する酸の作用によりアルカリ性現像液に対して可溶性になる一方、レジスト膜2の未露光部2bにおいては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0012】

次に、レジスト膜2に対して、アルカリ性現像液、例えば2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液により現像を行なって、図3(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部2bからなるレジストパターン5を形

成する。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、パターン露光の際、レジスト膜 2 の露光部 2 a にはエネルギーの高い極紫外線 4 が照射されるため、レジスト膜 2 の露光部 2 a において、ベースポリマーに架橋反応が起こるので、レジスト膜 2 の露光部 2 a がアルカリ性現像液に完全に溶解せず、図 3 (d) に示すように、レジストパターン 5 の形状は不良になる。

【 0 0 1 4 】

レジストパターン 5 の形状が不良になると、該レジストパターン 5 をマスクとして得られる配線パターンの形状も不良になるので、半導体デバイスの歩留まりが悪化するという問題がある。

【 0 0 1 5 】

前記に鑑み、本発明は、エネルギーの高い極紫外線を照射してパターン露光を行なうにも拘わらず、レジスト膜の露光部において架橋反応が起こり難くして、レジスト膜の未露光部からなり良好な形状を有するレジストパターンが得られるようにすることを目的とする。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

前記の課題を解決するため、本発明に係る第 1 のパターン形成方法は、ポリマーの側鎖に結合する密着性基として、ラクトン基を含む一方、水酸基及びカルボン酸基のいずれをも含まないベースポリマーと、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有する化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜に対して、1 nm 帯～30 nm 帯の波長を有する極紫外線をマスクを介して照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像して、レジスト膜の未露光部からなるレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【 0 0 1 7 】

第 1 のパターン形成方法によると、密着性基に、ラクトン基が含まれる一方、

水酸基及びカルボン酸基のいずれも含まれておらず、また、ラクトン基の環構造には末端がないと共にラクトン基にはOH基が含まれていないため、極紫外線を用いてパターン露光されたレジスト膜の露光部においては、密着性基の末端のOH基が励起される事態が回避されるので、ラジカルが生成され難い。従って、ベースポリマーの内部で架橋反応が起こり難いと共にポリマー同士が架橋反応を起こし難いため、レジスト膜の露光部はアルカリ性現像液に確実に溶解するので、良好なパターン形状を有するレジストパターンを得ることができる。

【0018】

第1のパターン形成方法において、密着性基に含まれるラクトン基は、 γ -ブチロラクトン基、 δ -ブチロラクトン基、メバロニックラクトン基又はアダマンチルラクトン基であることが好ましい。

【0019】

このようにすると、レジスト膜の露光部においては、極紫外線が照射されるにも拘わらず、密着性基の末端のOH基が励起される事態が確実に回避されるので、アルカリ性現像液に対する溶解性は確実に向上する。

【0020】

第1のパターン形成方法において、化学増幅型レジスト材料は、極紫外線が照射されたときに酸を発生しない芳香族化合物を有していることが好ましい。

【0021】

このようにすると、レジスト膜の露光部において、極紫外線が照射されることによりベースポリマーから発生し架橋反応に関与するラジカルが芳香族化合物に捕捉されるため、架橋反応に関与するラジカル数が低減するので、レジスト膜の露光部はアルカリ性現像液に対して一層溶解し易くなる。

【0022】

前記の目的を達成するため、本発明に係る第2のパターン形成方法は、ベースポリマーと、光が照射されると酸を発生する酸発生剤と、光が照射されたときに酸を発生しない芳香族化合物とを有する化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜を形成する工程と、該レジスト膜に対して、1nm帯～30nm帯の波長を有する極紫外線をマスクを介して照射してパターン露光を行なう工程と、パター

ン露光されたレジスト膜を現像して、レジスト膜の未露光部からなるレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【 0 0 2 3 】

第 2 のパターン形成方法によると、レジスト膜の露光部においては、極紫外線が照射されることにより、架橋反応に関与するラジカルが発生するが、このラジカルは芳香族化合物に捕捉されると共に、捕捉されたラジカルは酸発生に転用されない。従って、ベースポリマーから発生し架橋反応に関与するラジカル数が低減するため、架橋反応が起こり難くなって、レジスト膜の露光部はアルカリ性現像液に確実に溶解するので、良好なパターン形状を有するレジストパターンを得ることができる。

【 0 0 2 4 】

第 1 又は第 2 のパターン形成方法の化学増幅型レジスト材料に含まれる芳香族化合物は、スチレン、アニリン、メトキシベンゼン、メトキシスチレン、メチルスチレン、ヒドロキシベンゼン又はヒドロキシスチレンであることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

このようにすると、レジスト膜の露光部において発生し架橋反応に関与するラジカルは芳香族化合物に確実に捕捉されるため、架橋反応に関与するラジカル数が確実に低減するので、レジスト膜の露光部はアルカリ性現像液に対して一層溶解し易くなる。

【 0 0 2 6 】

第 2 のパターン形成方法において、ベースポリマーには、芳香族が含まれていないことが好ましい。

【 0 0 2 7 】

このようにすると、レジスト膜の露光部において、ベースポリマーから発生し架橋反応に関与するラジカル数が一層低減するので、レジスト膜の露光部のアルカリ性現像液に対する溶解性が一層向上する。

【 0 0 2 8 】

第 1 又は第 2 のパターン形成方法において、極紫外線の波長は 1 3 n m 帯であることが好ましい。

【0029】

このようにすると、現在実用化が図られている極紫外線を用いて微細なレジストパターンを形成することができる。

【0030】

【発明の実施の形態】

（第1の実施形態）

以下、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図1（a）～（d）を参照しながら説明する。

【0031】

まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0032】

ポリ（（2-メチル-2-アダマンチルメチルメタクリレート）-（ γ -ブチロラクチルメタクリレート）（但し、2-メチル-2-アダマンチルメチルメタクリレート： γ -ブチロラクチルメタクリレート=50mol%：50mol%）（ベースポリマー）…2g
トリフェニルスルフォニウムトリフレート（酸発生剤）……………0.4g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶媒）……………20g

【0033】

次に、図1（a）に示すように、半導体基板10の上に、前記の組成を有する化学増幅型レジストを塗布して、0.2 μ mの厚さを有するレジスト膜11を形成する。

【0034】

次に、図1（b）に示すように、レジスト膜11に対して、所望のマスクパターンを有する反射型マスク（不図示）を用いて極紫外線（波長：13nm帯）13を照射して、パターン露光を行なった後、図1（c）に示すように、パターン露光されたレジスト膜11に対して、100℃の温度下で60秒間ホットプレートによる加熱（PEB）を行なう。

【0035】

このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおいては、酸発生剤から発生する酸の作用によりアルカリ性現像液に対して可溶性になる一方、レジスト

膜11の未露光部11bにおいては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。この場合、ベースポリマーの側鎖に結合する密着性基に、ラクトン基が含まれる一方、水酸基及びカルボン酸基のいずれも含まれていないため、レジスト膜11の露光部11aにおいては、極紫外線13が照射されるにも拘わらず、架橋反応が起こり難いので、アルカリ性現像液に対する溶解性は向上する。以下、その理由について説明する。

【0036】

レジスト膜11と半導体基板10との密着性を向上させるため、通常、ベースポリマーの側鎖には密着性基が結合しているが、該密着性基に水酸基又はカルボン酸基が含まれていると、極紫外線が照射されたときに、密着性基の末端のOH基が励起されて、ラジカルが生成され易くなる。このため、ベースポリマーの内部において架橋反応が起こったり又はポリマー同士が架橋反応を起こしたりするので、レジスト膜11の露光部11aはアルカリ性現像液に対して溶解し難くなる。

【0037】

ところが、第1の実施形態においては、密着性基に、ラクトン基が含まれる一方、水酸基及びカルボン酸基のいずれも含まれておらず、また、ラクトン基の環構造には末端がないと共にラクトン基にはOH基が含まれていないため、レジスト膜11の露光部11aにおいては、極紫外線が照射されても、密着性基の末端のOH基が励起される事態が回避されるので、ラジカルが生成され難い。このため、ベースポリマーの内部で架橋反応が起こり難いと共にポリマー同士が架橋反応を起こし難いので、レジスト膜11の露光部11aはアルカリ性現像液に確実に溶解する。

【0038】

次に、レジスト膜11に対して、アルカリ性現像液、例えば2.38重量%テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液を用いて現像を行なって、図1(d)に示すように、レジスト膜11の未露光部11bからなる0.07 μ mのライン幅を有するレジストパターン14を形成する。

【0039】

第1の実施形態によると、前述のように、レジスト膜11の露光部11aがアルカリ性現像液に確実に溶解するので、図1(d)に示すように、良好なパターン形状を有するレジストパターン14が得られる。

【0040】

(第2の実施形態)

以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法について、図2(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0041】

まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0042】

ポリ((2-メチル-2-アダマンチルアクリレート)-(メチルメタクリレート)-(メタクリル酸))(但し、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート:メチルメタクリレート:メタクリル酸=70mol%:20mol%:10mol%)(ベースポリマー) … 2 g
トリフェニルスルフォニウムトリフレート(酸発生剤) …… 0.4 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) …… 20 g
スチレン(極紫外線の照射により酸を発生しない芳香族化合物) …… 0.4 g

【0043】

次に、図2(a)に示すように、半導体基板20の上に、前記の組成を有する化学増幅型レジストを塗布して、0.2 μ mの厚さを有するレジスト膜21を形成する。

【0044】

次に、図2(b)に示すように、レジスト膜21に対して、所望のマスクパターンを有する反射型マスク(不図示)を用いて極紫外線(波長:13nm帯)23を照射して、パターン露光を行なった後、図2(c)に示すように、パターン露光されたレジスト膜21に対して、100℃の温度下で60秒間ホットプレートによる加熱(PEB)を行なう。

【0045】

このようにすると、レジスト膜21の露光部21aにおいては、酸発生剤から発生する酸の作用によりアルカリ性現像液に対して可溶性になる一方、レジスト

膜 2 1 の未露光部 2 1 b においては、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。この場合、化学増幅型レジスト材料には、極紫外線が照射されたときに酸を発生しない芳香族化合物が含まれているため、レジスト膜 2 1 の露光部 2 1 a においては、極紫外線 2 3 が照射されるにも拘わらず、架橋反応が起こり難いので、アルカリ性現像液に対する溶解性は向上する。以下、その理由について説明する。

【 0 0 4 6 】

レジスト膜 2 1 に極紫外線が照射されると、ベースポリマーから種々のラジカルが発生し、その中には架橋反応に関与するラジカルも含まれるが、これらのラジカルは芳香族化合物に捕捉される。この場合、極紫外線が照射されたときに酸を発生する芳香族化合物はラジカルを捕捉するが、捕捉されたラジカルが酸発生に転用されるため、酸を発生する芳香族化合物は架橋反応に関与することになる。ところが、極紫外線が照射されたときに酸を発生しない芳香族化合物に捕捉されたラジカルは酸発生に転用されないため、酸を発生しない芳香族化合物は架橋反応に関与しないことになる。

【 0 0 4 7 】

このため、第 2 の実施形態によると、レジスト膜 2 1 の露光部 2 1 a において、ベースポリマーから発生し架橋反応に関与するラジカル数が低減するので、極紫外線 2 3 が照射されるにも拘わらず、架橋反応が起こり難くなり、アルカリ性現像液に対する溶解性が向上するのである。尚、酸を発生しない芳香族化合物の添加量としては、ベースポリマーに対する重量比で数パーセント程度で効果が発揮されるが、数パーセント以上添加されてもよい。

【 0 0 4 8 】

次に、レジスト膜 2 1 に対して、アルカリ性現像液、例えば 2 . 3 8 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液を用いて現像を行なって、図 2 (d) に示すように、レジスト膜 2 1 の未露光部 2 1 b からなる 0 . 0 7 μ m のライン幅を有するレジストパターン 2 4 を形成する。

【 0 0 4 9 】

第 2 の実施形態によると、前述のように、レジスト膜 2 1 の露光部 2 1 a がア

ルカリ性現像液に確実に溶解するので、図2(d)に示すように、良好なパターン形状を有するレジストパターン24が得られる。

【0050】

特に、第2の実施形態においては、ベースポリマーが、極紫外線が照射されたときに酸を発生する芳香族を含んでいないため、レジスト膜21の露光部21aにおいて、ベースポリマーから発生し架橋反応に関与するラジカル为数が一層低減するので、架橋反応が一層起こり難くなる。このため、レジスト膜21の露光部21aのアルカリ性現像液に対する溶解性が一層向上するので、レジストパターン24の形状が一層向上する。

【0051】

尚、第2の実施形態においては、極紫外線が照射されたときに酸を発生しない芳香族化合物として、スチレンを用いたが、これに代えて、アニリン、メトキシベンゼン、メトキシスチレン、メチルスチレン、ヒドロキシベンゼン、ヒドロキシスチレンなどを用いても、ベースポリマーから発生し架橋反応に関与するラジカルを捕捉する効果が得られる。

【0052】

また、第2の実施形態においては、ベースポリマーの側鎖に結合する密着性基には、カルボン酸基が含まれていたが、これに代えて、水酸基及びカルボン酸基のいずれも含まれていない一方、ラクトン基が含まれていることが好ましい。

【0053】

このようにすると、レジスト膜21の露光部21aにおいては、極紫外線が照射されても、密着性基の末端のOH基が励起される事態が回避されるため、ラジカルが生成され難いので、ベースポリマーの内部で架橋反応が起こり難いと共にポリマー同士が架橋反応を起こし難い。このため、レジスト膜21の露光部21aはアルカリ性現像液に対して一層溶解し易くなるので、レジストパターン24の形状は一層良好になる。

【0054】

さらに、第1及び第2の実施形態においては、極紫外線として、波長が13nm帯の光を用いたが、これに代えて、波長が5nm帯の光を用いてもよい。

【 0 0 5 5 】

【発明の効果】

本発明に係る第 1 又は第 2 のパターン形成方法によると、レジスト膜の露光部のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上するので、良好なパターン形状を有するレジストパターンを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) ～ (d) は、本発明の第 1 の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図 2】

(a) ～ (d) は、本発明の第 2 の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図 3】

(a) ～ (d) は、従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

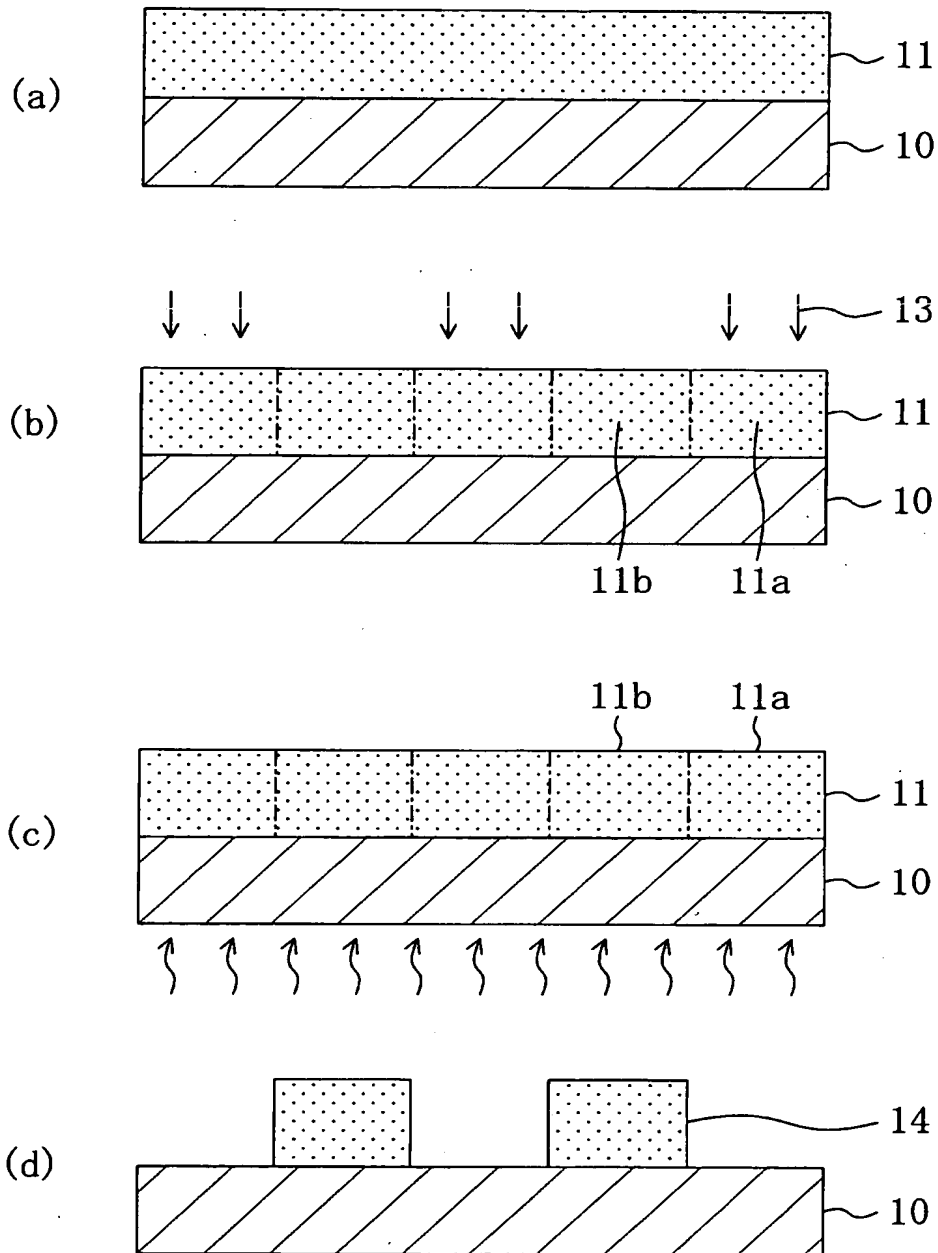
【符号の説明】

- 1 0 半導体基板
- 1 1 レジスト膜
- 1 1 a 露光部
- 1 1 b 未露光部
- 1 2 マスク
- 1 3 極紫外線
- 1 4 レジストパターン
- 2 0 半導体基板
- 2 1 レジスト膜
- 2 1 a 露光部
- 2 1 b 未露光部
- 2 2 マスク
- 2 3 極紫外線
- 2 4 レジストパターン

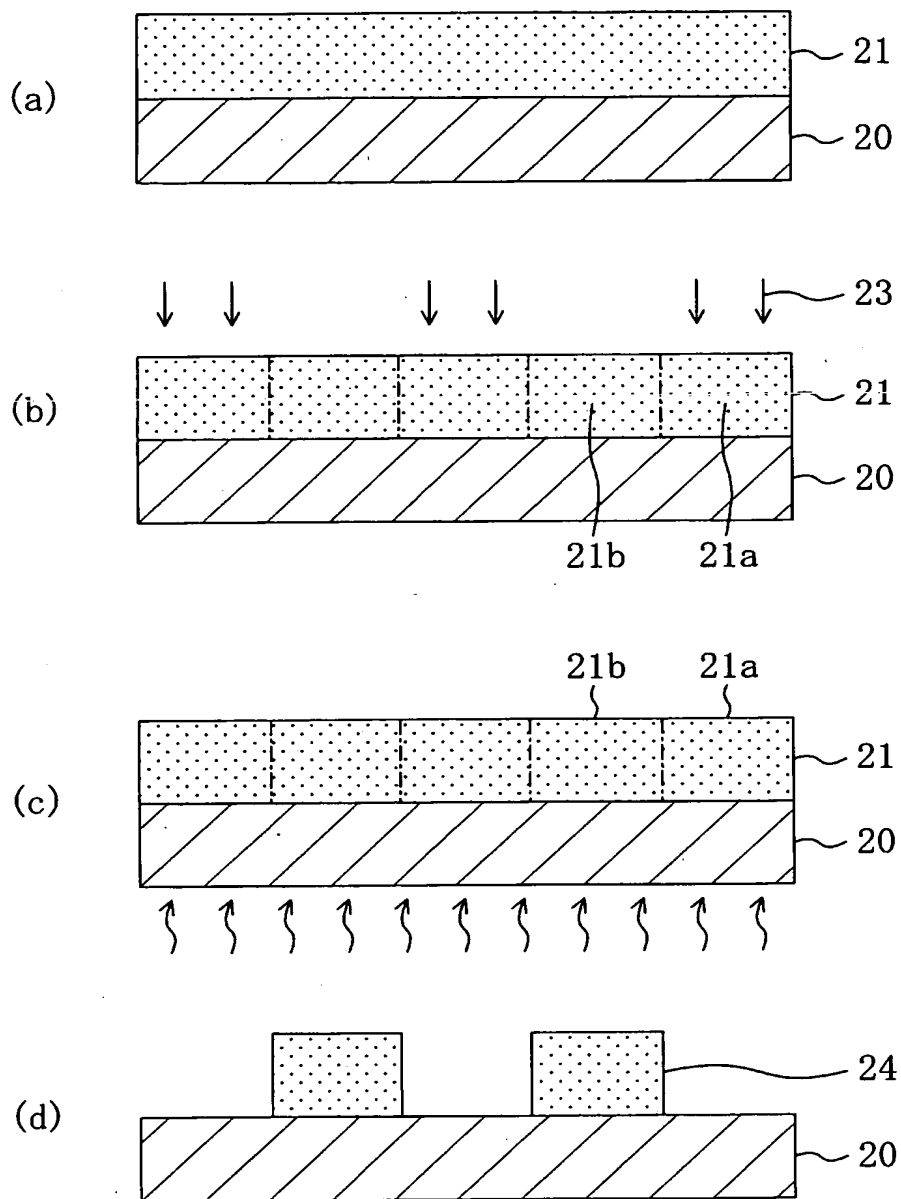
【書類名】

図面

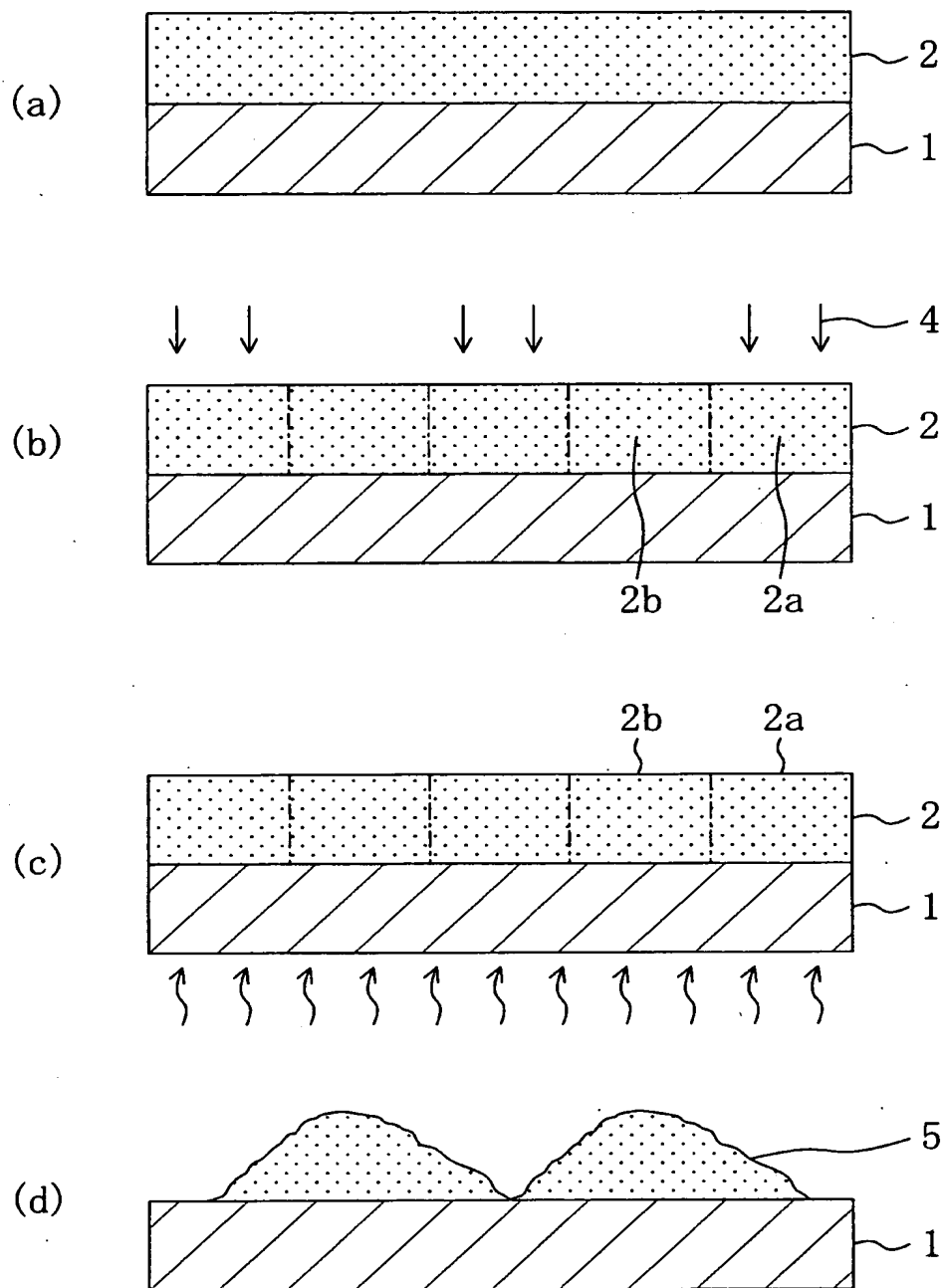
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極紫外線が照射されたレジスト膜の露光部において架橋反応が起こり難くして、良好な形状を有するレジストパターンが得られるようにする。

【解決手段】 ポリマーの側鎖に結合する密着性基として、ラクトン基を含む一方、水酸基及びカルボン酸基のいずれをも含まないベースポリマーと、光が照射されると酸を発生する酸発生剤とを有する化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜 1 1 を形成した後、該レジスト膜 1 1 に対して、マスク 1 2 を介して極紫外線 1 3 を照射してパターン露光を行なう。パターン露光されたレジスト膜 1 1 を現像して、レジスト膜 1 1 の未露光部 1 1 b からなるレジストパターン 1 4 を形成する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社